

Requested document: [JP1081931 click here to view the pdf document](#)

## NONLINEAR OPTICAL MATERIAL AND NONLINEAR OPTICAL ELEMENT USING SAID MATERIAL

Patent Number: JP1081931  
Publication date: 1989-03-28  
Inventor(s): MATSUOKA MASARU; others: 05  
Applicant(s): SUMITOMO ELECTRIC IND LTD  
Requested Patent: ☐ [JP1081931](#)  
Application Number: JP19870240313 19870924  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G02F1/35; G02B6/00  
EC Classification:  
Equivalents: JP2539850B2

### Abstract

**PURPOSE:** To improve a nonlinear optical effect by incorporating a specific compd. having an electron-attracting atom or electron-attracting group, electron-donating group and electron system into the titled material.

**CONSTITUTION:** This material contains at least the compd. expressed by formula I. In formula I, R<1> and R<2> are the electron-attracting atom or electron-attracting group; R<3> and R<4> are a straight chain or branched chain alkyl group or alkoxy group; X is a substituent having a hydrogen atom which permits hydrogen bonding. The biphenyl compd. expressed by formula I is the intramolecular charge transfer type compd. in which the benzene skeleton having the electron-attracting atom or electron-attracting group is bonded to the benzene skeleton subst. with the substituent exhibiting an electron-donating property and having the hydrogen atom permitting hydrogen bonding and the electrons are largely transferred by electron transition and, therefore, the nonlinear optical constant beta at a molecular level is large. The nonlinear optical effect is thereby improved.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-81931

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 02 F 1/35  
G 02 B 6/00

識別記号

3 0 5

庁内整理番号

7348-2H  
E-7370-2H

④ 公開 昭和64年(1989)3月28日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)

⑬ 発明の名称 非線形光学材料とそれを用いた非線形光学素子

⑭ 特 願 昭62-240313

⑮ 出 願 昭62(1987)9月24日

⑯ 発 明 者 松 岡 賢 奈良県天理市遠田町392  
⑰ 発 明 者 北 尾 悌 次 郎 大阪府富田林市青葉丘23  
⑱ 発 明 者 上 宮 崇 文 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株  
式会社大阪製作所内  
⑲ 発 明 者 清 水 洋 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株  
式会社大阪製作所内  
⑳ 発 明 者 上 西 直 太 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株  
式会社大阪製作所内  
㉑ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地  
㉒ 代 理 人 弁理士 亀井 弘勝 外1名  
最終頁に続く

明 細 書

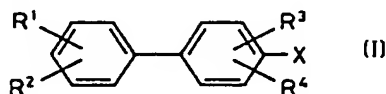
1. 発明の名称

非線形光学材料と

それを用いた非線形光学素子

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式(I)で表される化合物を少なくとも含有することを特徴とする非線形光学材料。



(式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は電子吸引性原子または電子吸引性基、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は直鎖状または分岐鎖状アルキル基またはアルコキシ基、X は水素結合可能な水素原子を有する置換基を示す)

2. 一般式(I)で表される化合物において、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> が、ニトロ基、シアノ基、シアノアルキル基、シアノアルコキシカ

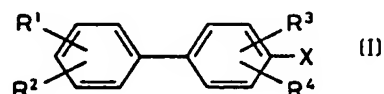
ルボニルアルキル基、シアノアルコキシカルボニルアルケニル基、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有していてもよいアルカンシルホニル基、スルホ基、エステル化されたスルホ基、カルボキシ基、エステル化されたカルボキシ基、アシル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基および置換基を有していてもよいスルファモイル基からなる群から選ばれた電子吸引性原子または電子吸引性基である上記特許請求の範囲第1項または第2項記載の非線形光学材料。

3. 一般式(I)で表される化合物において、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> が、直鎖状または分岐鎖状低級アルキル基または低級アルコキシ基である上記特許請求の範囲第1項記載の非線形光学材料。

4. 一般式(I)で表される化合物において、X が、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、イミノ基、カルボキシ基、カル

バモイル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアミノ基およびヒドロキシイミノ基からなる群から選ばれた置換基である上記特許請求の範囲第1項記載の非線形光学材料。

5. 一般式(I)で表される化合物において、 $R^1$  および  $R^2$  が、ベンゼン環の2-位および4-位に置換している上記特許請求の範囲第1項または第2項記載の非線形光学材料。
6. 一般式(I)で表される化合物において、 $R^3$  および  $R^4$  が、ベンゼン環の3-位および5-位に置換している上記特許請求の範囲第1項または第3項記載の非線形光学材料。
7. 一般式(I)で表される化合物が、3,5-ジメチル-2',4'-ジニトロ-1,1'-ビフェニル-4-オールである上記特許請求の範囲第1項記載の非線形光学材料。



(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は電子吸引性原子または電子吸引性基、 $R^3$  および  $R^4$

はアルキル基またはアルコキシ基、Xは水素結合可能な水素原子を有する置換基を示す)

11. 非線形光学素子が、非線形光学材料からなるコアと、該コアを被覆する非線形光学効果を示さない媒質からなるクラッドとで構成されている上記特許請求の範囲第10項記載の非線形光学素子。
12. 非線形光学素子が、非線形光学効果を示さない媒質からなる基板と、該基板に形成された非線形光学材料からなる光導波部とで構成されている上記特許請求の範囲第10項記載の非線形光学素子。
13. 非線形光学素子が、非線形光学効果を示さない媒質からなる基板と、非線形光学効果を示さない媒質からなる層と、上記基板と層との間に形成された非線形光学材料からなる光導波部とで構成されている上記特許請求の範囲第10項記載の非線形光学素子。

8. 一般式(I)で表される化合物が、3,5-ジ-tert-ブチル-2',4'-ジニトロ-1,1'-ビフェニル-4-オールである上記特許請求の範囲第1項記載の非線形光学材料。
9. 一般式(I)で表される化合物の単一成分結晶からなる上記特許請求の範囲第1項、第7項および第8項のいずれかに記載の非線形光学材料。
10. 光導波部を有する非線形光学素子であって、上記光導波部が下記一般式(I)で表される化合物を少なくとも含有する非線形光学材料で構成されていることを特徴とする非線形光学素子。

14. 非線形光学素子が、非線形光学効果を示さない媒質からなる基板と、該基板に形成された非線形光学材料からなる光導波部と、上記光導波部に電界を作用させる電極とで構成されている上記特許請求の範囲第10項記載の非線形光学素子。

### 3. 発明の詳細な説明

#### <産業上の利用分野>

本発明は非線形光学材料とそれを用いた非線形光学素子に関し、より詳細には、オプトエレクトロニクス分野で好適に使用されるビフェニル系化合物を少なくとも含有する非線形光学材料とそれを用いた非線形光学素子に関する。

#### <従来技術及び発明が解決しようとする問題点>

非線形光学効果は、媒質に光が入射したとき、その光の電場の2乗以上の高次の項に比例する分極が生じる現象であり、レーザ光等の強電界下では非線形光学効果が顕著に現れる。この非線形光学効果により、第2高調波発生、カー効果、光双安定などが可能となり、特に光の電場の2乗に比

例して起る2次非線形光学効果は光波長変換素子、光変調素子等の非線形光学素子としてオプトエレクトロニクス分野の発展を約束する素子への応用が可能であるため多くの注目を集めている。

それらの素子を構成する材料は、現在のところKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP) などの一部の無機材料が実用されているにすぎない。しかし、それら無機材料の非線形光学定数は小さく、それゆえ素子の動作には極めて高い電圧、または極めて強い光強度が必要であった。このため、非線形光学定数の大きい材料への要求は極めて強く、様々な材料探索がなされてきた。無機材料においては、ニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)が最も大きい非線形光学定数を有しているが、ニオブ酸リチウムは強いレーザ光を照射すると部分的に屈折率の変化を生じ、また光で容易に損傷する欠点を有しており未だ実用化されていない。

近年になって、無機系材料に比べて有機系材料の方がはるかに高い非線形光学特性を有することが見出だされ、例えば、2-メチル-4-ニトロ

アニリン(MNA)に代表されるように、 $\pi$ 電子系を有すると共に分子内に電子供与性基と電子吸引性基とを有し、極めて大きい非線形光学定数を有する材料が注目されている。しかし、2次の非線形光学効果を得るためには、結晶構造が反転対称中心を持たないことが必要であり、さらに結晶内の分子が一方向に並んだ構造が理想的であるが、2次の非線形光学定数 $\beta$ (以下、非線形光学定数 $\beta$ と称する)が分子状態でMNAに比べて大きい化合物、即ち、より大きい永久双極子モーメントまたより大きい $\pi$ 電子系を有する化合物の結晶構造を制御することは極めて困難であり、今までMNAより高い2次非線形光学効果を有する有機系化合物の報告例はほとんどなく、従って、MNAより高効率の非線形光学材料および非線形光学素子は知られていない。

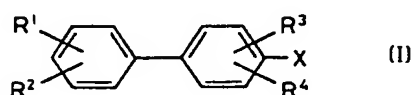
#### < 目 的 >

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、高い非線形光学効果を有する有機系非線形光学材料とそれを用いた非線形光学素子を提供する

ことを目的とする。

#### < 問題点を解決するための手段および作用 >

第1の発明の非線形光学材料は、下記一般式(I)で表される化合物を少なくとも含有することを特徴とする。



(式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は電子吸引性原子または電子吸引性基、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は直鎖状または分岐鎖状アルキル基またはアルコキシ基、X は水素結合可能な水素原子を有する置換基を示す)

有機非線形光学材料において、非線形光学定数 $\beta$ を大きくするには、光の電場により分極が生ずる際に、分子内の電子移動がスムーズに進行することが必要であり、また2次の非線形光学材料については、分子配列が対称中心をもたないような材料でなければならないとされるが、第1の発明は上記の構成よりなり、一般式(I)で表されるビフ

ニル系化合物は、電子吸引性原子または電子吸引性基を有するベンゼン骨格が、電子供与性を示す水素結合可能な水素原子を有する置換基が置換したベンゼン骨格と結合しており、電子遷移に伴って電子が大きく移動する分子内電荷移動型化合物であるので、分子レベルでの非線形光学定数 $\beta$ が大きく、顕著な非線形光学効果を有する。また、電子供与性基として機能する水素結合可能な水素原子を有する置換基と共に、各置換基のかさばりを調整することにより、結晶構造を制御することができる。

なお、一般式(I)で表されるビフェニル系化合物において、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> が、ニトロ基、シアノ基、シアノアルキル基、シアノアルコキシカルボニルアルキル基、シアノアルコキシカルボニルアルケニル基、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有していてもよいアルカンシルホニル基、スルホ基、エステル化されたスルホ基、カルボキシ基、エステル化されたカルボキシ基、アシル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、置換基を有し

ていてもよいスルファモイル基からなる群から選ばれた電子吸引性原子または電子吸引性基、 $R^3$  および  $R^4$  が、直鎖状または分岐鎖状低級アルキル基または低級アルコキシ基、 $X$  が、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、イミノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアミノ基およびヒドロキシイミノ基からなる群から選ばれた置換基である化合物は、電子移動度が大きく、非線形光学定数  $\beta$  を大きくする上で好ましく、また前記置換基  $X$  の水素結合と各置換基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  のかさばりにより結晶構造を制御することができる。

特に、 $R^1$  および  $R^2$  が、ベンゼン環の2-位および4-位に置換し、 $R^3$  および  $R^4$  が、ベンゼン環の3-位および5-位に置換している化合物は、さらに大きな非線形光学定数  $\beta$  を示すと共に、結晶構造の制御が容易である。

さらには、一般式(I)で表される化合物が、3,5-ジメチル-2-,4-ジニトロ-1,1'-ビフェニル-4-オールや、3,5-tert

-ブチル-2-,4-ジニトロ-1,1'-ビフェニル-4-オールであるものは、ヒドロキシル基に基づく水素結合と、アルキル基のかさばりにより結晶構造が制御されていると共に、ニトロ基が電子吸引性を示し、ヒドロキシ基およびアルキル基が電子供与性を示すので、電子遷移に伴って電子が大きく移動し、非線形光学定数  $\beta$  が大きく、結晶状態でも顕著な非線形光学効果をもたらす。

また、一般式(I)で表される化合物の単一成分結晶は、大きな非線形光学効果を発現する。

第2の発明の非線形光学素子は、光導波部を有する非線形光学素子であって、上記光導波部が、上記一般式(I)で表される化合物を少なくとも含有する非線形光学材料で構成されていることを特徴とする。

上記構成の非線形光学素子によれば、光導波部が、大きな非線形光学定数を示す上記一般式(I)で表される化合物を少なくとも含有する上記非線形光学材料で構成されているため、非線形光学効果

が大きな2次の非線形光学素子が得られ、光強度の弱いレーザ光でも高強度の第2高調波を分離でき、また少ない電圧変化でも電気光学効果を効率よく発現できる。

以下に、第1の発明を詳細に説明する。

上記一般式(I)で表される化合物において、 $R^1$  および  $R^2$  は、電子吸引性原子または電子吸引性基を示す。上記電子吸引性原子または電子吸引性基としては、水素原子；ニトロ基；シアノ基；シアノメチル、シアノエチル、シアノプロピルなどのシアノアルキル基；シアノメトキシカルボニルメチル、シアノエトキシカルボニルメチル、シアノプロボキシカルボニルメチル、2-シアノ-2-メトキシカルボニルエチル、2-シアノ-2-エトキシカルボニルエチル、2-シアノ-2-プロボキシカルボニルエチル、2-シアノ-2-ブトキシカルボニルエチル、3-シアノ-3-メトキシカルボニルプロピル、3-シアノ-3-エトキシカルボニルプロピル、3-シアノ-3-プロボキシカルボニルプロピル、3-シアノ-3-ブ

トキシカルボニルプロピル、4-シアノ-4-エトキシカルボニルブチルなどのシアノアルコキシカルボニルアルキル基；2-シアノ-2-メトキシカルボニルビニル、2-シアノ-2-エトキシカルボニルビニル、2-シアノ-2-プロボキシカルボニルビニル、2-シアノ-2-ブトキシカルボニルビニル、2-シアノ-1-メチル-2-メトキシカルボニルビニル、2-シアノ-1-メチル-2-エトキシカルボニルビニル、2-シアノ-1-メチル-2-プロボキシカルボニルビニル、2-シアノ-1-メチル-2-ブトキシカルボニルビニル、3-シアノ-3-メトキシカルボニルアリルなどのシアノアルコキシカルボニルアルケニル基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メタンスルホニル、エタンスルホニル、プロパンスルホニル、ブタンスルホニル、トリフルオロメタンスルホニル、2,2,2-トリフルオロエタンスルホニルなどのハロゲン原子を有していてもよいアルカンスルホニル基；スルホ基；メトキシスルホニル、エトキシスルホニル、

プロポキシスルホニル、イソプロポキシスルホニル、ブトキシスルホニル、tert-ブトキシスルホニル、ペンチルオキシスルホニル、ヘキシルオキシスルホニル、オクチルオキシスルホニルなどのアルコキシスルホニル、フェノキシスルホニル、p-シアノフェノキシスルホニルなどの置換基を有していてもよいフェノキシスルホニル等のエステル化されたスルホ基；カルボキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、オクチルオキシカルボニルなどのアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル、p-ニトロフェノキシカルボニルなどの置換基を有していてもよいアリアルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、ベンズヒドリルオキシカルボニルなどのアラルキルオキシカルボニル等のエステル化されたカルボキシ基；ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ヘキサノイル、ペンゾイル

は電子吸引性基、特に電子吸引性が大きなニトロ基、シアノ基、シアノアルコキシカルボニルアルケニル基、フッ素原子、カルボキシ基、エステル化されたカルボキシ基、アシル基、中でも、ニトロ基が好ましい。

また、一般式(I)で表される化合物において、 $R^1$  および  $R^2$  は、ベンゼン環の適宜の位置に置換していてもよいが、電子吸引性を高め、非線形光学定数 $\beta$ を大きくするため、ベンゼン環の2-位および4-位に置換しているものが好ましい。

また、一般式(I)で表される化合物において、 $R^3$  および  $R^4$  は直鎖状または分岐鎖状アルキル基またはアルコキシ基を示し、該アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル基などが例示される。また、直鎖状または分岐鎖状アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ基などが例示さ

などのアシル基；カルバモイル、メチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、プロピルカルバモイル、フェニルカルバモイル、ベンジルカルバモイルなどの置換基を有していてもよいカルバモイル基；スルファモイル、メチルスルファモイル、エチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ベンジルスルファモイルなどの置換基を有していてもよいスルファモイル基；ニトロソ基；スルフィノ基；チオカルボキシ基などが例示できる。

上記電子吸引性原子または電子吸引性基のうち、ニトロ基、シアノ基、シアノアルキル基、シアノアルコキシカルボニルアルキル基、シアノアルコキシカルボニルアルケニル基、ハロゲン原子、ハロゲン原子を有していてもよいアルカンスルホニル基、スルホ基、エステル化されたスルホ基、カルボキシ基、エステル化されたカルボキシ基、アシル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基および置換基を有していてもよいスルファモイル基からなる群から選ばれた電子吸引性原子また

れる。上記直鎖状または分岐鎖状アルキル基およびアルコキシ基のうち、炭素数1~6の直鎖状または分岐鎖状低級アルキル基および低級アルコキシ基、特に非線形光学定数 $\beta$ の大きなメチル基、tert-ブチル基が好ましい。

なお、上記置換基 $R^3$  および  $R^4$  は、ベンゼン環の適宜の位置に置換していてもよいが、非線形光学定数 $\beta$ を大きくするため、ベンゼン環の3-位および5-位に置換しているものが好ましい。

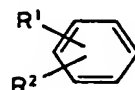
また、一般式(I)で表される化合物において、 $X$  は、水素結合可能な水素原子を有する置換基を示す。上記水素結合可能な水素原子を有する置換基としては、ヒドロキシ基；メルカプト基；アミノ基；メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ブチルアミノ、ヘキシルアミノ、オクチルアミノなどのモノアルキルアミノ基；ベンジルアミノなどのモノアラルキルアミノ基；フェニルアミノなどのモノアリアルアミノ基；イミノ基；カルボキシ基；カルバモイル基；メチロール、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロ

キシプロピルなどのヒドロキシアルキル基；ヒドロキシアミノ基およびヒドロキシイミノ基などが例示される。上記水素結合可能な水素原子を有する置換基のうち、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、イミノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアミノ基およびヒドロキシイミノ基、中でも、水素結合能が大きなヒドロキシ基が好ましい。

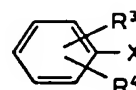
前記一般式(I)で表される化合物は、分子内電荷移動型化合物であり、分子レベルでの非線形光学定数 $\beta$ が大きく、顕著な非線形光学効果を有する。また、電子供与性基として作用する水素結合可能な水素原子を有する置換基と共に、各置換基のかさばりを調整することにより、結晶構造を制御することができるので、結晶状態においても顕著な非線形光学効果を発現させることができる。上記一般式(I)で表される化合物のうち、3, 5-ジメチル-2', 4'-ジニトロ-1, 1'-ビフェニル-4-オール、および3, 5-ジ-tert-ブチル-2', 4'-ジニトロ-1, 1'-ビフェ

ニル-4-オールは、ヒドロキシル基に基づく水素結合と、アルキル基のかさばりにより結晶構造が制御されていると共に、電子吸引性を有するニトロ基と、電子供与性を有するヒドロキシル基およびアルキル基により、電子遷移に伴う電子移動度および非線形光学定数 $\beta$ が特に大きく、顕著な非線形光学効果をもたらす。

前記一般式(I)で表されるビフェニル系化合物は、例えば、下記一般式(II)で表される化合物と下記一般式(III)で表される化合物との反応により製造することができる。



(II)



(III)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $X$  は前記に同じ。)

上記一般式(II)で表される化合物と一般式(III)で表される化合物とから前記一般式(I)で表される化合物を得る反応は、通常有機溶媒中で行われ、溶媒

としてはこの反応に悪影響を及ぼさない溶媒であればいずれの溶媒も使用でき、例えば、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミドなどが例示される。該反応は、通常、加温ないし還流下にて行われ、反応は約30分ないし48時間程度で終了する。反応終了後、反応混合物を濃縮し、再結晶、溶媒抽出、カラムクロマトグラフィー等の慣用の手段で容易に分離精製することができる。

前記一般式(I)で表される化合物を少なくとも含有する非線形光学材料は、一般式(I)で表される化合物の単一成分結晶であってもよく、一般式(I)で表される化合物と、他の非線形光学材料や液晶性

高分子との混合物からなる混合物結晶または混合物固体であってもよい。前記一般式(I)で表される化合物は、水素結合可能な水素原子を有する置換基を有していると共に、電子吸引性基および電子供与性基を有しているので、該化合物の単一成分結晶は、結晶状態でも非線形光学定数 $\beta$ が大きく、顕著な2次非線形光学効果を有する。また、上記混合物結晶または混合物固体にあっては、結晶における分子配列を制御し、2次非線形光学効果の大きな非線形材料とすることができる。

上記他の非線形光学材料としては、種々の有機非線形光学材料が用いられるが、好ましくは非線形光学定数の大きい材料、例えば、2次の非線形光学定数 $\beta$ が $5 \times 10^{-30}$  esu 以上の化合物が用いられる。このような有機非線形光学材料としては、分子内に電子吸引性基と電子供与性基を有する化合物、例えば、前記MNAの他、1-メトキシ-4-(4-ニトロベンジリデンアミノ)ベンゼン、1-メチル-4-(4-ニトロベンジリデンアミノ)ベンゼン、1-エチル-4-(4-ニトロベ

ンジリデンアミノ)ベンゼン、1-プロピル-4-(4-ニトロベンジリデンアミノ)ベンゼン、1-ブチル-4-(4-ニトロベンジリデンアミノ)ベンゼン、1-(4-ニトロベンジリデンアミノ)-4-ヘキシルベンゼン、1-(4-ニトロベンジリデンアミノ)-4-オクチルベンゼン、1-エチル-4-(4-シアノベンジリデンアミノ)ベンゼン等のシッフ塩基型化合物；1-メチルアミノアントラキノン、2-メチルアミノアントラキノン、1,4-ジアミノ-6-エトキシカルボニルアントラキノン、1,4-ジアミノ-2-(1-ピロリジニル)アントラキノン等のアントラキノン誘導体；エチル 1,3-ジチオール-2-イリデンシアノアセテート、エチル 4-メチル-1,3-ジチオール-2-イリデンシアノアセテート等のジチオール誘導体； $\beta$ ,  $\beta$ -ジシアノ-4-メトキシスチレン、 $\beta$ ,  $\beta$ -ジシアノ-4-メチルスチレン等のスチレン誘導体；2-ブロモ-4-ニトロ-N, N-ジメチルアニリン；4-N, N-ジメチルアミノ-4'-ニトロ

ールなどの極性溶媒でもよく、アセトニトリル、酢酸エチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの極性溶媒、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサンなどの無極性または極性の小さな溶媒であってもよい。なお、この際、必要により、不斉炭素を有する溶媒、例えば、(R)-2-ブタノール等の不斉炭素を有する溶媒より結晶を得てもよい。

また、上記液晶性高分子としては、側鎖にメソゲン基を有する側鎖型液晶性高分子、側鎖型ポリアクリレート系液晶高分子、側鎖型ポリシロキサン系液晶高分子などが例示される。上記液晶性高分子との混合物固体とすることにより、液晶性高分子の分子配向性を利用して前記一般式(I)で表される化合物の分子配列を制御することができる。

また、前記の一般式(I)で表される化合物と液晶性高分子との混合物固体は、一般式(I)で表される化合物と液晶性高分子との混合物を溶融させた後、徐々に冷却して液晶状態とし、次いで電場または磁場を印加し、その状態で冷却し固化させること

スチルベン；2-エチルアミノ-1,3,4-チアジアゾールなどが例示される。前記一般式(I)で表される化合物と上記の有機非線形光学材料との混合比は、所望する光学特性、化合物の物性（例えば、融点、溶解度、 $\lambda_{\max}$ など）等により適宜選択できる。

なお、一般式(I)で表される化合物の単一成分からなる結晶、または一般式(I)で表される化合物と前記他の非線形光学材料との混合物結晶は、例えば、一般式(I)で表される化合物などを加熱溶融後、冷却して結晶化させる方法；適当な溶媒に適当な温度で溶解した後、溶媒を除去するかまたは温度を降下させることにより、結晶化させる方法；真空蒸着、分子線エビタキシー等の気相成長法を用いる方法等が例示できる。なお、第1の結晶化法においては、結晶化させる際、一般式(I)で表される化合物の融液を温度勾配を有する加熱炉中で結晶化させる融液固化法であってもよい。また、第2の結晶化法で使用される有機溶媒は、水素結合が可能なヒドロキシ基を有するメタノール、エタノ

により得られる。電場または磁場の印加により液晶性高分子が配向した状態で固化するので、一般式(I)で表される化合物が対称中心を持たない分子配列状態の固体を得ることができる。上記の一般式(I)で表される化合物と液晶性高分子との混合物において、各成分の混合比は一般式(I)で表される化合物が分子配向した固体状態をとり得るものであれば特に限定されず、一般式(I)で表される化合物および使用される液晶性高分子の性状（例えば、相転移温度など）等により適宜選択することができ、通常一般式(I)で表される化合物の含有量は、2～60重量％程度とされる。

上記のように、前記一般式(I)で表されるビフェニル系化合物を少なくとも含有する非線形光学材料は、非線形光学定数 $\beta$ が大きく、顕著な非線形光学効果を有する。従って、オプトエレクトロニクス分野で使用される非線形光学素子用材料、例えば、光波長変換素子用材料や、位相変調素子、振幅変調素子、周波数変調素子、パルス変調素子、偏光波面変調素子等の光変調素子用材料として好



適である。また、上記非線形光学材料は、一般式(I)で表される化合物の結晶そのものを光波長変換素子として用いることが可能であるが、非線形光学材料を光導波路とする導波路型光波長変換素子としてもよい〔J. Zyss, J. Molecular Electronics 1, 25 (1985) など参照〕。導波路型光波長変換素子とすることにより、導波路内に光を閉じ込めるので、光パワー密度が大きくなり、また相互作用長を長くすることができるので高効率化を図ることができ、さらにモード分散を利用した位相整合も可能である。

#### <実施例>

以下に、実施例を示す添附図面に基づいて、上記第1の発明の非線形光学材料を用いた非線形光学素子について詳細に説明する。

第1図は本発明の光波長変換素子の一実施例であり、第2高調波発生素子としての光ファイバー型光波長変換素子の概略図を示し、一般式(I)で表される化合物を少なくとも含有する非線形光学材料(以下、非線形媒質と称する)からなるコア(1)

層(33)との間に非線形媒質からなる光導波部(31)が形成されている。上記の光波長変換素子は、第1図に示される光波長変換素子と同様にして使用される。

また、光変調素子としても従来から用いられている形態のデバイスとすることができる。第4図は、その一例として、位相変調素子として、横型動作の光導波路型光変調素子の概略図を示し、等方性媒質よりなる基板(42)中に、非線形媒質からなる導波部(41)が設けられていると共に、該導波部(41)を介して2つの電極(43)が長さ方向に沿って対向する位置に設けられており、該電極(43)間に電圧を印加することにより電界が形成される。上記素子において、導波部(41)の長さ方向の一端から入射された光が導波部(41)を通過し他端面から出射される際、導波部(41)を構成する非線形媒質の屈折率が変化すると出射される光の位相も変化する。非線形媒質の屈折率は印加電圧により変化するもので、電極(43)間の印加電圧を変化させることにより、出射光の位相変調を行なうことがで

き、ガラス等の2次の非線形光学効果を示さない媒質(以下、等方性媒質と称する)からなるクラッド(2)で被覆された構造を有し、同図中、一点鎖線は入射された光の基本波を、二点鎖線は第2高調波を示す。レーザ光等の光はレンズ等で集光され、上記光波長変換素子の一端面からコア(1)に入射される。コア(1)を形成する非線形媒質は大きい2次の非線形光学効果を示すので、コア(1)の他端面より出射される光は基本波と第2高調波を含み、プリズム、フィルタ等の分光手段により分離することにより第2高調波が取り出される。

また第2図および第3図は、それぞれ光波長変換素子の他の実施例を示す概略図であり、図面中、一点鎖線および二点鎖線はそれぞれ第1図と同様な意味を示す。

第2図に示される光波長変換素子では、等方性媒質からなる基板(22)上に非線形媒質からなる光導波部(21)が形成されており、また第3図に示される光波長変換素子においては、等方性媒質からなる基板(32)と、同じく等方性媒質からなるトッ

きる。

上記第1図から第4図に示される光波長変換素子において、コア(1)および光導波部(21)(31)(41)の形成は、例えば、非線形媒質原料を、それぞれ等方性媒質からなるキャピラリー中、等方性媒質からなる導波路基板上、または等方性媒質からなる導波路基板間で、加熱溶融後、ゆっくりと冷却させて結晶を析出させる方法、基板上に真空蒸着法、高周波スパッタリング法等によって結晶を析出させる方法などにより行われ、また、適当な有機溶媒に非線形媒質原料を溶解させた溶液から、上記キャピラリー中、基板上または基板間に結晶を析出させる方法によってもよい。さらに、場合によっては、キャピラリー中、基板上または基板間で非線形媒質との接触界面となるべき部分を配向処理材で処理した後、非線形媒質を析出、結晶成長させ光波長変換素子などを形成してもよい。配向処理材としては、無機塩および有機塩(例えば、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムなど)、適当な高分子(例えば、ポリアミドなど)

からなる薄膜、金属錯体、金属薄膜（例えば、斜め蒸着した金薄膜など）等が例示される。

なお、本発明の非線形光学素子は上記実施例に限定されるものではなく、光変調素子としては、振幅変調することができる縦型動作の光導波路型光変調素子でもよく、また結晶などの非線形媒質自体に直接電圧を印加する形態とすることもできる。なお、光変調素子においては、非線形媒質の対称性、結晶軸の方向等により、位相変調を効率よく行なうための電界印加方向が異なるので、それらに基づき電極の構成を適宜変更するのがよい。

以下、具体例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

#### 具体例 1

ジメチルスルホキシド 40 ml に、粉末状の水酸化ナトリウム 1.2 g (30 ミリモル)、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール 4.1 g (20 ミリモル) および m-ジニトロベンゼン 5.0 g (30 ミリモル) を添加し、80℃の温度で2時間攪拌する。反応終了後、反応混合物を 1 N 塩酸

(G. P. Stahly, J. Org. Chem., 50, 3081 (1985) 参照)

得られた結晶に、波長 1.064 μm の Nd:YAG レーザ光を照射したところ、第2高調波である波長 0.532 μm の光が観測された。

#### 具体例 2

上記具体例 1 の 2,6-ジ-tert-ブチルフェノールに代えて、2,6-ジメチルフェノールを用い、上記具体例 1 と同様にして、3,5-ジメチル-2',4'-ジニトロ-1,1'-ビフェニル-4-オール 2.8 g (収率 49%) を得る。

融点: 182~183℃

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ:

2.28 (s, 6H)、4.90 (s, 1H)、6.98 (s, 2H)、7.61 (d, 1H, J = 9 Hz)、8.43 (dd, 1H, J = 2 Hz, 9 Hz)、8.65 (d, 1H, J = 2 Hz)

IR (KBr):

3400、1540、1360 cm<sup>-1</sup>

水溶液 400 ml に注ぎ、エチルエーテル 400 ml で3回抽出する。抽出液を乾燥剤で乾燥し、濃縮した後、カラムクロマトグラフィーにより分離し、n-ヘキサンを用いて再結晶することにより、目的物である 3,5-ジ-tert-ブチル-2',4'-ジニトロ-1,1'-ビフェニル-4-オール 5.1 g (収率 69%) を得る。

融点: 170~171℃

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ:

1.47 (s, 18H)、5.52 (s, 1H)、7.20 (s, 2H)、7.70 (d, 1H, J = 9 Hz)、8.41 (dd, 1H, J = 2 Hz, 9 Hz)、8.61 (d, 1H, J = 2 Hz)

IR (KBr):

3600、2980、1545、1445、1356、1245 cm<sup>-1</sup>

マスペクトル (70 eV) m/e (相対強度): 372 (M<sup>+</sup>, 6)、357 (19)、52 (100)、41 (36)

マスペクトル (70 eV) m/e (相対強度): 315 (M<sup>+</sup>, 9)、73 (100)、45 (24)

得られた結晶に、波長 1.064 μm の Nd:YAG レーザ光を照射したところ、第2高調波である波長 0.532 μm の光が観測された。

#### 具体例 3

具体例 1 で得た結晶を加熱溶解した後、ガラスキャピラリー（内径 5~10 μm、外径 0.5~1 mm、長さ 2~3 cm）中に、毛細管現象を利用して注入した後、ブリッジマン炉内で結晶を成長させ、光波長変換素子を作製した。この素子の一端面から、波長 1.064 μm の Nd:YAG レーザ光を照射したところ、他端面から波長 0.532 μm の第2高調波の発生が観測された。

#### 具体例 4

具体例 2 で得た結晶を加熱溶解した後、ガラスキャピラリー（内径 5~10 μm、外径 0.5~1 mm、長さ 2~3 cm）中に、毛細管現象を利用して注入した後、ブリッジマン炉内で結晶を成長させ、

光波長変換素子を作製した。この素子の一端面から、波長 $1.064\mu$ のNd:YAGレーザ光を照射したところ、他端面から波長 $0.532\mu$ の第2高調波の発生が観測された。

#### <発明の効果>

以上のように、第1の発明の非線形光学材料によれば、前記一般式(I)で表される化合物が、電子吸引性原子または電子吸引性基、電子供与性基、および $\pi$ 電子系を有していると共に、電子供与性基として機能する水素結合可能な水素原子を有する置換基と、各置換基のかさばりを調整することにより、結晶構造を制御することができるので、前記一般式(I)で表される化合物を少なくとも含有する非線形光学材料は、光などの電場により分極が生ずる際の電子移動が速やかに起こり、非線形光学定数 $\beta$ が大きく、顕著な非線形光学効果を示す。

また、第2の発明の非線形光学素子によれば、上記第1の発明の非線形光学材料を用いているため、2次の非線形光学素子が得られ、光強度の弱

いレーザ光でも高強度の第2高調波を分離でき、また少ない電圧変化でも電気光学効果を効率よく発現できるという特有の効果を奏する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、光波長変換素子としての非線形光学素子の一実施例を示す概略図、

第2図および第3図は、それぞれ光波長変換素子としての非線形光学素子の他の実施例を示す概略図、

第4図は、位相変調素子としての非線形光学素子の一実施例を示す概略図である。

(1) … コア、(2) … クラッド、

(21)(31)(41) … 光導波部、

(22)(32)(42) … 基板、

(33) … トップ層、(43) … 電極。

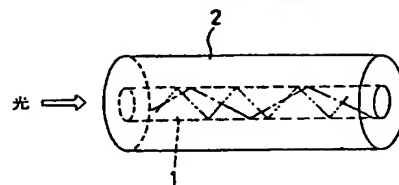
特許出願人 住友電気工業株式会社

代理人 弁理士 亀井弘勝

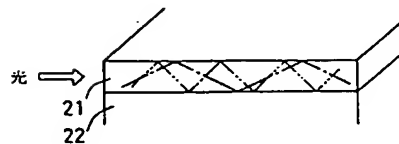
(ほか1名)

符 号	名 称
(1)	コア
(2)	クラッド
(21)(31)	光導波部
(22)(32)	基 板
(33)	トップ層

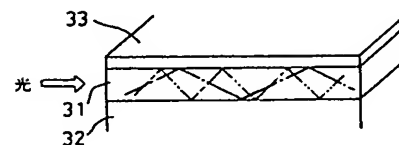
第 1 図



第 2 図

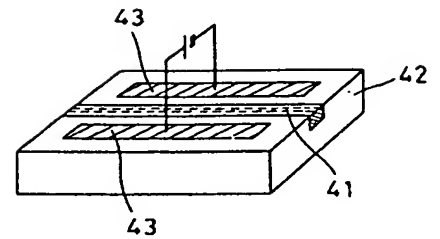


第 3 図



符 号	名 称
(41)	光 導 波 部
(42)	基 板
(43)	電 極

第 4 図



第 1 頁の続き

②発 明 者    安   田            則   彦            大阪府大阪市此花区島屋 1 丁目 1 番 3 号    住友電気工業株式会社大阪製作所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**